

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-284439

⑬ Int. Cl.⁴
 B 32 B 27/32
 C 08 L 23/04
 //(C 08 L 23/04
 23:16)

識別記号

庁内整理番号

8115-4F
 6609-4J

⑭ 公開 昭和61年(1986)12月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 耐熱性積層体

⑯ 特 願 昭60-126446

⑰ 出 願 昭60(1985)6月11日

⑱ 発 明 者 大 屋 正 樹 いわき市金山町朝日台109の2
 ⑱ 発 明 者 西 本 由 治 いわき市中岡町1の3の19
 ⑱ 発 明 者 渋谷 邦 雄 いわき市錦町江栗大町1
 ⑲ 出 願 人 呉羽化学工業株式会社 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 川口 義雄

明 細 書

1. 発明の名称

耐熱性積層体

2. 特許請求の範囲

(1) 結晶融点110～130℃、密度
 0.910～0.950の線状低密度ポリエチレン100重量部と、 α -オレフィンを8～30モル%含み下記の要件(A)～(C)を具備するエチレン共重合体1～100重量部を含む樹脂組成物からなる層をヒートシール層とする耐熱性積層体；

(A) 密度：0.85～0.91未満

(B) X線結晶化度：60%以下

(C) 結晶融点：115～130℃。

(2) 積層体がガスバリアー層を少なくとも1層有するものである特許請求の範囲第1項に記載の耐熱性積層体。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はヒートシール性に優れた可撓性の包装物を作ることのできる耐熱性積層体に関するものであり、線状低密度ポリエチレン(以下、LLDPEと称す)と α -オレフィンを8～30モル%含むエチレン共重合体(以下、単にエチレン共重合体と称す)を含む樹脂組成物からなる層をヒートシール層とすることを特徴とする。該積層体製造時この層を内層とするため、開口性に富み容易にインフレーション法により製造することが可能であることを特色とするものである。

従来技術

一般にLLDPEや高圧法ポリエチレン等のエチレン樹脂は加工性ヒートシール性に優れているため、積層体として袋等の製造に使用する時、ヒートシール層として使用されている。しかし、高

圧法ポリエチレンは耐熱性に乏しく、LLDPEは耐熱性に富むものの自己付着性が強くインフレーション法により積層体を製造する際、バリソンの開口性が乏しく気体封入によるインフレーションが困難となる場合が多い。一般にバリソンの内層は積層体のヒートシール層であることが製造工程の容易さから普通であり、ヒートシール層の開口性が製造上問題となっている。第1図は一般的なインフレーション法によるフィルム製造の模式図であり、押出機により筒状フィルム(バリソン)1はニップローラー2、2'で押しつけられて平面状にされ、加熱槽4もしくは加熱オープン5あるいはその両者中で加熱され、ピンチローラー6、8の間で気体が封入されインフレーションによりバブル7が形成され、巻き取られ延伸フィルム9が得られる。積層フィルムもこのような方法でインフレーションされるが、LLDPEを内層とす

ゆる耐ブロッキング剤[高級アルコール、高級脂肪酸及びその誘導体(エステル、アミド)]等を混合することも行なわれるが、この場合も大量の使用は透明性を害するので好ましくない。更にLLDPEに他のオレフィン樹脂を適量混合することも考えられるが、耐熱性、ヒートシール性、自己付着性、透明性等を満足するものは本発明者等の知る範囲においては見出されていない。

発明が解決しようとする問題点

本発明者等は耐熱性を有する自己シール性樹脂層のヒートシール性、透明性を維持しつつ、その開口性を改善すべく鋭意検討を行なった結果、LLDPEに前記の特定のエチレン共重合体を特定量混合した組成物をヒートシール層とする積層体が耐熱性にすぐれ、かつ積層体の引き取り速度が速い場合でも、開口性が良く透明な積層フィルムが得られるという知見を得、本発明に到達した。

る積層体ではこの加熱槽4或いは加熱オープン5の加熱に際し、その内層同志が自己付着もしくは自己粘着を起すためバリソンを再び開口させ気体を封入してインフレーションすることが困難となる場合が多い。その対策として従来は一對のニップローラー2、2'の間にバイル剤と称する離型剤(動植物性グリセリドもしくはポリアルキレングリコール等)を挿入してバリソンの開口性を改善していた。この開口性の改善は積層体の引き取り速度が遅く、かつ加熱温度の低い時はバイル剤方式で充分であるが、加熱温度が比較的高いとか引き取り速度が速い場合はバイル剤の使用のみでは開口性が不十分で所望の厚さの積層体を得ることが困難であった。またバイル剤の量を増すとフィルムの透明性を害するという問題も生じ、美麗な包装物を得ることができない場合が往々生じた。また、開口性の改善のために、LLDPEにいわ

発明の構成

すなわち本発明は、結晶融点 $110\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、密度 $0.910\sim 0.950$ の線状低密度ポリエチレン100重量部と、 α -オレフィンを8~30モル%含み下記の要件(A)~(C)を具備するエチレン共重合体1~100重量部を含む樹脂組成物からなる層をヒートシール層とする耐熱性積層体;

(A) 密度: $0.85\sim 0.91$ 未満

(B) X線結晶化度: 60%以下

(C) 結晶融点: $115\sim 130^{\circ}\text{C}$

を提供するものである。

具体的な説明

本発明のヒートシール層を構成する樹脂組成物の一成分であるLLDPEは、エチレンと α -オレフィンからなる結晶融点が $110\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、密度が $0.910\sim 0.950$ の低密度のエチレ

ン共重合体で、耐熱性を有すると共にヒートシール性、加工性に優れた樹脂である。 α -オレフィンとしてはブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1などの炭素数18以下のものが用いられ、 α -オレフィンの量は通常コポリマー中で10モル%以下の範囲である。このLLDPEとしてはX線結晶化度が60%以下のものが好ましく用いられ、市販品としては、例えばウルトセックス、ネオセックス(いずれも三井石油化学工業(株)社製品)、ダウレックス(ダウケミカル社製品)などがある。

本発明に係わる樹脂組成物の他の成分として前記のエチレン共重合体を用いることが本発明の特色であって、このエチレン共重合体は α -オレフィンを8~30モル%好ましくは16~30モル%含むエチレン共重合体であって次の性質を具備している。

刊行、1973年第1版、85~86頁に例示される方法で行なった。また、結晶融点はASTM: D3417-82に基づき差動走査型熱量計(パーキンエルマー社製IB型)を用いて行ない得られた融解曲線の最大値を示す温度を採用した。

上記のLLDPEと該エチレン共重合体の混合割合はLLDPE100重量部に対し該エチレン共重合体1~100重量部、好ましくは5~60重量部が用いられる。該エチレン共重合体が1重量部より少ないと自己付着性が大きくなって、開口性が乏しくなり、本発明の目的を達することができない。また、該エチレン共重合体が100重量部より大となるとLLDPEに帰因する剛性、透明性、耐熱性を損なうおそれがある。本発明ではこのようにLLDPEに該エチレン共重合体を適当量混合することにより比較的速い積層体バリソンの引き取り速度においても容易に開口するこ

A) 密度: 0.85~0.91未満

B) X線結晶化度: 60%以下

C) 結晶融点: 115~130℃

該エチレン共重合体に使用される α -オレフィンは炭素数3~6の α -オレフィンから選ばれるものであり、好ましくはプロピレン、ブテン-1が流動配向が生じ難く自己付着性改善効果が大いので使用される。

α -オレフィンの量が8モル%未満の場合は、樹脂の流動配向が相対的に生じ易く、樹脂表面が平滑になり易く自己付着を生じ易い。また30モル%より大であると常温での剛性が低過ぎること及び耐熱性が低下するので好ましくない。

本発明において密度はASTM: D1505-68に基づいて測定される。X線結晶化度は高分子固体中の結晶領域の重量分率で定義され、その測定方法は岡村等著「高分子化学序論」化学同人

とが可能となる。環状ダイからバリソンを引き取る速度が速いと、一般に樹脂の流動配向が生じ、この流動配向により樹脂表面が平滑となり、自己付着し易くなるが、該エチレン共重合体はLLDPEに比し、 α -オレフィンモノマーの炭素数が比較的小さいため、同じ分子量ではラメラ結晶間を結ぶタイ分岐鎖が少なく、その分だけ流動配向を生じ難く、結果として自己付着し難くなるものと思われる。高圧法ポリエチレンも流動配向し難いものではあるが、高圧法ポリエチレンを配合した場合には耐熱性が低下する。また、耐熱性のあるX線結晶化度が60%より大きいプロピレン単独重合体又はプロピレンを主とするエチレン共重合体の添加によっても自己付着性は軽減されるが、ヒートシール可能な温度巾が非常に狭くなり高速製袋が困難となる。このようにLLDPEと該エチレン共重合体の特定割合の混合物はヒート

シール性がよく、かつ引き取り速度の速い場合でも優れた開口性を有するのでヒートシール層として好適である。しかし、このフィルム一層のみでは種々の目的の包装に使用するには不十分であり、他の熱可塑性樹脂と積層して使用される。このような熱可塑性樹脂がヒートシール層以外の外層として使用される場合には、一般に耐熱性のため結晶融点が95℃以上の熱可塑性樹脂が使用される。例えばオレフィン樹脂、機械的強度を付与するのに適したナイロン-6、ナイロン66等のポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ガスバリア性を付与するのに適したガスバリアー樹脂等が用いられる。食品包装用には食品の長期保存性を改良するためガスバリアー層を含むことが望ましく、このためには塩化ビニリデン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体鹼化物等を含む層を少なく

であり、用途に応じて適当な層数が選ばれる。特にガスバリアー層を芯層とする場合には接着層を含めて少なくとも5層以上となる。

本発明の積層体は一般公知のインフレーション法により製造される。すなわち、積層数に応じた押出機を用いて、例えば特開昭53-82888号公報に開示されたものに類似した環状ダイを使用してバリソンに押出され、このバリソンはダイ直下で一旦冷却された後、ニップローラーで折り畳まれ(この際、バイル剤を使用してもしなくてもよい)例えば40~100℃の一定温度に加熱され、気体を封入しインフレーションされ、2軸延伸積層フィルムが得られる。加熱は熱水浴、油浴により行なわれるか、パブル自身を熱風あるいは赤外線等を使用した加熱オーブンを通過せしめること、もしくはそれらの併用により行なわれることが好ましい。封入される気体としては空気、

とも1層有することが好ましい。

また、ヒートシール層と他の樹脂層との接着性を向上させるため接着性樹脂層を設けることも好ましい。接着性樹脂としては溶融押出しが可能な公知の接着性樹脂が用いられる。接着性樹脂としてはエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、共役ジエン-芳香族ビニル共重合体及びそれらの誘導体や他のオレフィン樹脂の誘導体が好ましい。これらの誘導体としては不飽和カルボン酸若しくはその無水物をグラフト付加重合させた重合体もしくはその塩が使用される。

本発明の積層体はヒートシール層としてLLDPE、該エチレン共重合体を含む樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有することが必須要件であるが、その他に上記のように熱可塑性樹脂層を少なくとも1層有し、層数は少なくとも2層以上

窒素ガス、炭酸ガス等が例示される。

本発明の積層体は一般に厚さが5~200μmのフィルムとして用いられ、そのヒートシール層の厚みは全厚みの約20~90%が好ましい。

発明の効果

本発明に係わる耐熱性積層体は内層をなす1層がLLDPEと該エチレン共重合体からなりたっているもので耐熱性を有しかつヒートシール性に優れている。しかもこの層は自己付着し難いので、積層体がバリソンとして押出されニップローラーで折り畳まれ、一定温度に加熱された後インフレーションされる場合に極めて開口性がよく、引き取り速度が極めて速い場合でも容易に開口されインフレーションによる延伸が容易となる。このため、生産速度が大となり、またバイル剤を使用するにしても少量ですみ、耐ブロッキング剤も必要としないので透明性に優れている。

参考例 1~6

LLDPE 100 重量部に対し該エチレン共重合体の混合量を第1表のように変え、そのヒートシール性及び自己付着性を試験した。

試験方法

LLDPEとして三井石油化学工業(株)社製ウルトゼックスを使用した。結晶融点120℃、密度0.92、X線結晶化度45%であった。該エチレン共重合体としてエチレン-プロピレン共重合体(プロピレン含有量20モル%)を使用した。この結晶融点は118℃、X線結晶化度45%、密度0.906であった。このLLDPEと該エチレン共重合体の各組成物をT-ダイ押出設備により押し出し約60μmの単層フィルムを得た。

(イ) 自己付着力の測定

ヒートシール試験装置(テスター産業(株)製)を用いて圧着巾3mmの加熱棒を0.5kg/cm²で

件にして圧着させて試料を作製した。このヒートシール強度は(イ)と同じ方法でInstron 1122型引張試験機で測定した。

結果を第1表に示す、参考例2~5が本発明の組成物からなるフィルムであって、いずれの温度においてもLLDPE単独フィルムに比し、自己付着力の小さいことを示している。参考例6はLLDPEに外部滑剤〔花王石鹼(株)商品名ルナックス-40(ステアリン酸モノアミド系)]を添加したもの、参考例7は複合滑剤(三井石油化学工業(株)商品名#AB-10)を添加したもので自己付着性は小であるが、曇り度が大きく透明性の劣ることを示している。参考例8は自己付着力は比較的小さいが曇り度が大きく、ヒートシールの強さも不満足であった。

5秒間の条件にして使用した。試料巾10mmの2枚の上記フィルムを合わせ、その上から加熱を温度を変えて熱圧着させた。Instron1122型引張試験機(Instron(株)製)を用いて、試片の自己付着部分を中心にしながら、その両端を引張速度500mm/分でT剥離させた。測定温度は23±2℃であった。

(ロ) 曇り度

上述のフィルムの両表面に流動パラフィンを塗布し、フィルムの内部曇り度のみ測定し得る状態にした。測定はNDH-E80型曇り度計(日本電色工業(株)製)を用いた。

(ハ) ヒートシール強度の測定

上述のヒートシール試験装置を用い、圧着巾3mmの加熱棒を260℃に加熱しておき、試料巾10mmの2枚の当該フィルムを合わせ、その上から加熱棒を加圧2.3kg/cm²で0.3秒間の条

第 1 表

参考例	樹脂組成物 組 成 比	膨らみ %	ヒートシール強さ g/cm ²	熱圧着温度 ℃	自己付着力 g/cm ²
1	LLDPE	3±2	1420	40 60 80 100	690 970 1600 2100
2	LLDPE 100 エチレン共重合体 1	3±2	1420	40 60 80 100	200 320 410 720
3	LLDPE 100 エチレン共重合体 5	4±2	1410	40 60 80 100	50 80 140 230
4	LLDPE 100 エチレン共重合体 30	6±2	1380	40 60 80 100	10 20 70 110
5	LLDPE 100 エチレン共重合体 100	12±2	1320	40 60 80 100	10 20 100 170
6	LLDPE 100 外部潤滑剤 4	26±2	710	40 60 80 100	45 80 130 260
7	LLDPE 100 複合潤滑剤 4	21±2	620	40 60 80 100	85 110 230 560
8	LLDPE 100 PP-1 30	16±2	450	40 60 80 100	150 460 990 1200

・1 プロピレン-エチレン共重合体、昭和電工(株)
商品名ジョウアロマー EG110、結晶融点135℃

実施例 1

筒状積層体の材質構成は外層／接着層／芯層／接着層／内層からなり内層はLLDPE100重量部と該エチレン共重合体30重量部を含む樹脂組成物から形成された。使用したLLDPEと該エチレン共重合体はいずれも参考例で使用したものである。芯層は塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体(呉羽化学工業(株)商品名クレハロン)、外層はLLDPE、接着層はエチレン-エチルアクリレート共重合体のマレイン酸グラフト物(エチルアクリレート含有率15%、マレイン酸含有率0.2%、結晶融点92℃)である。この材質構成を特公昭55-2192号公報に開示される環状ダイスより共押出法で溶融成形する。ついで、この積層体のバリソンを図1に示す2軸延伸装置に通すが、バイル剤による内層処理はしない。このバリソンを95℃の熱水に5 分間通して加熱し

た後に(加熱オープンを使用しない)バリソンの端を開口し、そこから空気を押入することで膨脹させてバブルを形成させると共に分子的に配向されるまで2軸延伸して熱収縮性の耐熱性積層体(内層厚み26μ、芯層厚み10μ、外層厚み10μ、接着層厚み夫々2μ、全層厚み50μ)を得た。このときの積層体の引き取り速度は毎分60mと比較的速いにも拘らず、容易にバリソンの端を開口させて、そこから0.5kg/cm²の圧力の空気を押入することができて、バブルを形成させることができた。

実施例-2

加熱前のバリソンをバイル剤(大豆油)で内部処理することに変更した以外は実施例1と全く同様に耐熱性積層体を製造すると、この積層体の引き取り速度は毎分70mまで増加させても、容易に空気を押入できてバブルを形成させることがで

きた。

比較例-1

筒状積層体の材質構成に於いて、その内層をLLDPE単独に変更した以外は実施例1と全く同様に耐熱性積層体を製造することを試みたが、この積層体の引き取り速度を毎分5mまで低下させても、 2 kg/cm^2 の圧力の空気を押入させてバリソンを開口させることができず、バブルを形成させるに至らなかった。

比較例-2

加熱前のバリソンをバイル剤(大豆油)による内部処理することに変更した以外は比較例1と全く同様に耐熱性積層体を製造すると、この積層体の引き取り速度が毎分5mと遅いときには、 2 kg/cm^2 の圧力の空気をかろうじて押入させてバリソンを開口させることができ、バブルを形成させることができた。しかし、通常用いられる引き取

実施例1で用いた該エチレン共重合体の200重量部とLLDPEの100重量部とを混練した樹脂組成物に変更した以外は実施例1と全く同様に耐熱性積層体を製造すると、 0.5 kg/cm^2 の圧力の空気をバリソンへ押入することで毎分40mの引き取り速度でのバブル形成が容易にできた。

しかし、積層体の剛性が 14 kg/cm^2 と小さいため、筒状積層体から作る包装袋は柔らかく、充填物を投入する作業が困難となった。

実施例-4

筒状積層体の材質構成に於いて、その内層を該エチレン共重合体の5重量部とLLDPEの100重量部を含む樹脂組成物に変更した以外は実施例1と全く同様に耐熱性積層体を製造すると、 0.5 kg/cm^2 の圧力の空気をバリソンへ押入することで毎分60mの引き取り速度でバブル形成ができた。

り速度である毎分50mでは、 2 kg/cm^2 の圧力の空気を押入してもバリソンへの空気の押入が充分にできず、バブルを形成させるに至らなかった。

実施例-3

筒状積層体の材質構成に於いて、その内層を実施例1に用いた該エチレン共重合体の1.25重量部とLLDPEの100重量部を含む樹脂組成物に変更した以外は実施例1と全く同様に耐熱性積層体を製造すると、 2 kg/cm^2 の圧力の空気をバリソンへ押入することで毎分60mの引き取り速度でのバブル形成が容易にできた。

しかし、 0.5 kg/cm^2 の圧力の空気を押入したときは、バリソンの空気の押入に時間がかかり、通常の引き取り速度である毎分50mでのバブル形成が可能であるに留まった。

比較例-3

筒状積層体の材質構成に於いて、その内層を実

実施例-5

筒状積層体の材質構成に於いて、その芯層をエチレン-酢酸ビニル共重合体酸化物(クラレ(株)®EVAL[®]EP-E)に変更した以外は実施例1と全く同様に耐熱性積層体を製造すると、 0.5 kg/cm^2 の圧力の空気をバリソンへ押入することで毎分60mの引き取り速度でバブル形成ができた。

実施例-6

筒状積層体の材質構成に於いて、その芯層をアクリルニトリル共重合体(三井東圧化学(株)製®Barex[®]210)に変更した以外は実施例1と全く同様にして耐熱性積層体を製造すると、 0.5 kg/cm^2 の圧力の空気をバリソンへ押入することで毎分60mの引き取り速度でのバブル形成ができた。

実施例-7

筒状積層体の材質構成は外層／接着層／内層から成り、内層は実施例1と同じ組成の樹脂組成物、外層は中密度ポリエチレン（三井石油化学工業（株）製[®]Neozex[®]2006H、結晶融点120℃、接着層はエチレン-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含有率15%）である。この材質構成で熱収縮性の耐熱性積層体（内層厚み30μ、外層厚み18μ、接着層厚み2μ、全層厚み50μ）を実施例1と同様に製造すると、0.5kg/cm²の圧力の空気をバリソンへ挿入することで毎分60mの引き取り速度でのバブル形成ができた。

実施例-8

加熱浴を使用せず加熱オープン中で加熱し、バリソンの加熱が110℃の熱風と赤外線放射器により行なわれることに変更した以外は実施例2と全く同様に耐熱性積層体を製造すると、0.5kg

/cm²の圧力の空気をバリソンへ挿入することで毎分60mの引き取り速度でのバブル形成ができた。

実施例-9

バリソンの加熱延伸方法が、加熱浴による加熱と乾熱加熱を主とする加熱との併用であることに於いて、熱媒が95℃の熱水で、110℃の熱風と赤外線放射器によりバリソンが加熱されることに変更した以外は実施例2と全く同様に耐熱性積層体を製造すると、0.5kg/cm²の圧力の空気をバリソンへ挿入することで毎分60mの引き取り速度でのバブル形成ができた。

上述の実施例及び比較例について、積層体の製造性、バリソンの自己付着力及びその積層体のガスバリアー性を第2表にまとめる。

第2表 積層体の製造性、自己付着力、及びガスバリアー性

試 行 例	製 造 性			自己付着力	ガ ス バ リ ャ ー 性 酸 素 通 気 度 cc/(m ² ・day・atm) (30℃×100%RH)
	バブル形成*	バブル形成可能な引取速度 (m/分)			
		可(○)、否(×)	空気圧2 (kg/cm ²)		
実施例1	○	—	60	75	50
実施例2	○	—	70	75	50
実施例3	○	60	50	120	50
実施例4	○	—	60	160	50
実施例5	○	—	60	75	70
実施例6	○	—	60	75	90
実施例7	○	—	60	75	—
実施例8	○	—	60	80	50
実施例9	○	—	60	80	50
比較例1	×	—	—	1500	—
比較例2	×	5	—	1050	50
比較例3	○	—	40	80	50

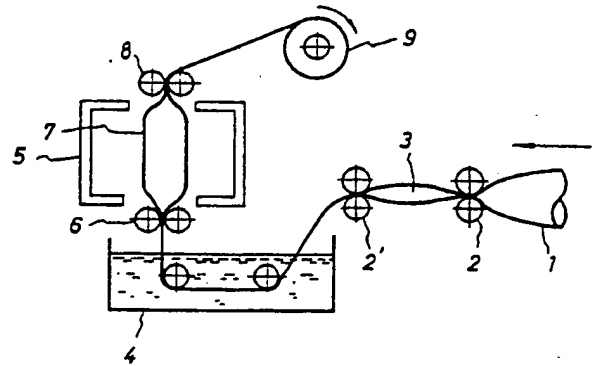
* 空気圧0.5kg/cm²に於いて、40m/分以上の引き取り速度でバブル形成可能なものを可(○)と判定した。

4. 図面の簡単な説明

第1図はバイル剤処理を行なうフィルムの製造装置の模式図であり、加熱浴と加熱オーブンを併用した場合の例を示す。

1…バリソン、2, 2'…ニップローラー、
3…バイル剤、4…加熱浴、5…加熱オーブン、
6…ピンチローラー、7…バブル、8…テークアップローラー、9…巻き上げられた原反。

第1図



出願人 興羽化学工業株式会社
代理人 弁護士 川口 義雄